

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000228202
PUBLICATION DATE : 15-08-00

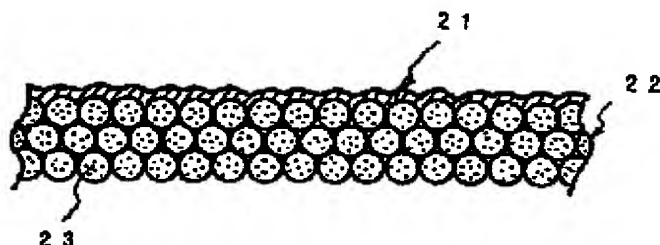
APPLICATION DATE : 09-02-99
APPLICATION NUMBER : 11030793

APPLICANT : SANYO ELECTRIC CO LTD;

INVENTOR : NISHIO KOJI;

INT.CL. : H01M 4/66 H01M 4/02 H01M 4/58
H01M 10/40

TITLE : LITHIUM SECONDARY BATTERY



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the area of contact between a carbon material and a collector, enhance a collecting effect of the collector, and obtain a lithium ion storage material using carbon material as a negative electrode, which has high efficient discharging characteristic by forming a plated coat made of metal material on one side of the negative electrode as a collector.

SOLUTION: As a plated coat 21 formed as a collector on one side of a sheet-like negative electrode 23 having carbon material as a lithium ion storage material, nickel or copper plated coat is preferable because conductivity is good and the collecting effect is large. As plating for the negative electrode formed of a resin such as a binder into a sheet shape, chemical plating is preferable because uneven plating is hardly caused. The proportion of the negative electrode 23 and the plated coat 21 is preferably 60:40-80:20 by atom ratio of carbon to a metal element. In a partial section of the sheet-like negative electrode where the plated coat is formed, the plated coat 21 is formed to closely adhere to the projecting and recessed shape of a carbon layer which is positioned on the surface part of the sheet-like negative electrode 22 and formed of carbon particles 23.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-228202

(P2000-228202A)

(43) 公開日 平成12年8月15日 (2000. 8. 15)

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テ-コ-ト (参考)

H 0 1 M 4/66

H 0 1 M 4/66

A 5 H 0 0 3

4/02

4/02

D 5 H 0 1 4

4/58

4/58

5 H 0 1 7

10/40

10/40

Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平11-30793

(22) 出願日

平成11年2月9日 (1999. 2. 9)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 渡辺 浩志

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 中田 健一

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 100095762

弁理士 松尾 智弘

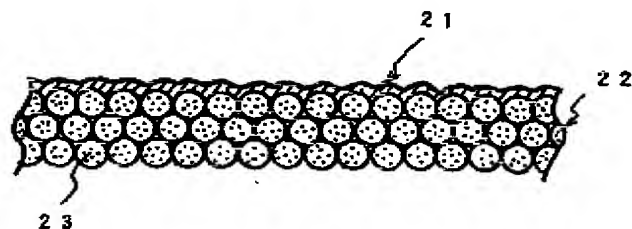
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題解決手段】 正極と、片面に、金属材料からなるめっき被膜が、集電体として、形成されている、炭素材料をリチウムイオン吸蔵材として有するシート状の負極と、非水電解質とを備える。

【効果】 高率放電特性の良い、炭素材料を負極のリチウムイオン吸蔵材とするリチウム二次電池が提供される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と、炭素材料をリチウムイオン吸蔵材として有するシート状の負極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池において、前記負極の片面に、金属材料からなるめっき被膜が、集電体として、形成されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】前記炭素材料の格子面(002)面の面間隔 d_{002} が、3.50～4.00Åである請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】前記金属材料が、ニッケル又は銅である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項4】前記負極と前記めっき被膜との割合が、炭素と金属元素との原子比で、60:40～80:20である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項5】前記めっき被膜が、化学めっきにより形成されたものである請求項1記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、正極と、炭素材料をリチウムイオン吸蔵材として有するシート状の負極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池に係わり、詳しくは高電流密度で放電した場合の放電特性、すなわち高率放電特性(負荷特性)を改善することを目的とした、負極集電体の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、負極のリチウムイオン吸蔵材として炭素材料を使用したリチウム二次電池が、充電時に樹枝状のリチウムが負極に電析することによる内部短絡がなく、充放電サイクル特性が良いことから、上市されている。

【0003】従来、炭素材料をリチウムイオン吸蔵材とする負極(炭素負極)は、銅、ステンレスなどの金属箔(集電体)に、炭素材料及び結着剤を含有するスラリーを塗布し、乾燥して、金属箔上に炭素層を形成することにより、作製されていた。

【0004】しかしながら、結着剤による炭素材料と集電体との接着では、炭素材料と集電体との接触面積が小さいために、集電効果が小さい。このため、炭素負極を使用したリチウム二次電池には、高率放電特性が良くないという問題があった。

【0005】導電性を高めた炭素負極としては、黒鉛を主体とする炭素材料と、金、銀、銅等の特定の金属元素と、結着剤とを含有する炭素層(負極)を集電体上に塗布形成したものが提案されている(特開平8-45548号公報参照)。この炭素負極によれば、炭素層が特定の金属元素を含有しているので、炭素粒子間の接触抵抗及び黒鉛の異方性によって生じる電気伝導性の低下が防止される、とのことである。

【0006】しかしながら、上記の炭素負極においては、従来と同様、集電体と負極との接着を結着剤に頼っ

ているために、炭素材料と集電体との接触面積が小さく、集電効果が小さい。したがって、負極内部の導電性は向上しても、集電体による集電効果が小さいために、高率放電特性を十分に改善することは困難である。特に、高容量化を図るために、特開平7-335262号などに開示される導電性の低い低結晶性の難黒鉛化性炭素材料を炭素材料として使用した場合には、高率放電特性が著しく低下する。

【0007】したがって、本発明は、高率放電特性が良い、炭素材料を負極のリチウムイオン吸蔵材とするリチウム二次電池を提供することを目的とする。この目的は、以下に述べるように、炭素材料と集電体との接触面積を大きくし、集電体による集電効果を増大させることにより、達成される。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係るリチウム二次電池(本発明電池)は、正極と、炭素材料をリチウムイオン吸蔵材として有するシート状の負極と、非水電解質とを備え、前記負極の片面に、金属材料からなるめっき被膜が、集電体として、形成されている。なお、この明細書において、シート状とは、シート状、フィルム状、箔状を包括する用語である。

【0009】本発明電池は、炭素材料と集電体との接触面積が大きく、集電効果が大きいので、高率放電特性が良い。炭素材料と集電体との接触面積が大きい理由は、集電体としてのめっき被膜が、負極表面の炭素層の凹凸形状に密着して形成されるからである。

【0010】炭素材料をリチウムイオン吸蔵材として有するシート状の負極は、例えば、炭素材料と結着剤溶液とを混練して調製したスラリーを、支持体上に塗布し、乾燥してシート状体とした後、このシート状体を支持体から剥離することにより得ることができる。炭素材料の代表的な具体例としては、黒鉛が挙げられる。しかし、黒鉛は、充電末期に殆どの炭素が C_6Li に変化する黒鉛化度の極めて高い黒鉛の場合でも、その理論容量は372mAh/gと小さいので、高容量のリチウム二次電池を得るためには、格子面(002)面の面間隔 d_{002} が3.50～4.00Åの低結晶性炭素材料を使用することが好ましい。斯かる低結晶性炭素材料が高容量化に適しているのは、リチウムが、層間の外に、結晶格子間の空隙部分にも吸蔵されるからである。尤も、低結晶性炭素材料は、導電性が低いので、高率放電特性の低下が懸念されるが、本発明電池の場合は、集電体による集電効果が大きいので、むしろ高容量を有する低結晶性炭素材料を使用した方が、高率放電特性の良いリチウム二次電池が得られる。

【0011】めっき被膜としては、ニッケルめっき被膜又は銅めっき被膜が、導電性が良く、集電効果が大きいので、好ましい。金属めっきには、化学めっき(無電解めっき)及び電気めっきがあるが、結着剤等の樹脂でも

ってシート状に成形した負極のめっきには、めっきむらが起こりにくい化学めっきが好適である。

【0012】負極とめっき被膜との割合は、炭素と金属元素との原子比で、60:40~80:20が好ましい。めっき被膜が厚くなり過ぎると、炭素材料含有量が減少して負極容量が低下し、一方めっき被膜が薄過ぎると、集電効果を十分に増大させることができないために、高率放電特性を十分に改善することが困難になる。

【0013】本発明の特徴は、炭素材料をリチウムイオン吸蔵材として有するシート状の負極の片面にめっき被膜を集電体として形成した点にある。したがって、正極、非水電解質などの他の電池部材については、リチウム二次電池用として従来公知の材料を使用することができる。

【0014】正極の活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 LiMn_2O_4 及び $\text{LiC}_{0x}\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($0 \leq x < 1$; $0 \leq y < 1$; $0 \leq z < 1$; $x+y+z=1$; x 、 y 及び z のうち少なくとも2つは正) が例示される。また、非水電解質の溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状炭酸エステル、環状炭酸エステルとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジメトキシエタン、エトキシメトキシエタン等の低沸点溶媒との混合溶媒が例示される。非水電解質の溶質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ ($\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2$) [式中、 m 及び n は各独立して1~5の整数。]、 $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)$ [式中、 p 、 q 及び r は各独立して1~5の整数。] が例示される。

【0015】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能なものである。

【0016】(実験1) 本発明電池及び比較電池を作製し、各電池の高率放電特性を調べた。

【0017】(本発明電池A1の作製)

〔正極の作製〕正極活物質としての LiCoO_2 と、導

(溶組成)
塩化ニッケル6水和物 〃 〃 〃
ピロリン酸ナトリウム10水和物
水

【0022】シート状の負極の断面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、めっき被膜の厚み(任意の10箇所における平均厚み)は、8.9 μm であった。図2は、走査型電子顕微鏡により観察された、ニッケルめ

電剤としての人造黒鉛とを、重量比18:1で混合し、得られた混合物95重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン5重量部をNMP(N-メチル-2-ピロリドン)に溶かした溶液とを混練してスラリーを調製し、このスラリーを正極集電体としてのアルミニウム箔の両面にドクターブレード法により塗布し、真空中にて150°Cで2時間乾燥して、シート状の正極を作製した。

【0018】〔負極の作製〕石油系ピッチをアルゴン雰囲気中にて700°Cで10時間焼成し、粉碎して、格子面(002)面の面間隔 d_{002} が3.50Åの炭素粉末を作製した。この炭素粉末90重量部と、ポリフッ化ビニリデン10重量部をNMPに溶かした溶液とを混練してスラリーを調製し、このスラリーを銅箔(支持体)の片面に0.50g/cm²の密度でドクターブレード法により塗布し、真空中にて150°Cで2時間乾燥し、圧延した後、銅箔から剥離して、厚み40 μm のシート状の負極を作製した。

【0019】〔めっき被膜の形成〕めっきの前に、上記のシート状の負極のめっきを施さない部分にマスキングを施した。図1は、マスキングの様子を示す斜視図であり、同図に示すように、シート状の負極1の一方の面に、全面を被覆するように、フッ素樹脂シート2を、また他方の面に、中央部をくり抜いたフッ素樹脂シート3を、それぞれ配した後、加圧して、マスキングを行った。なお、後記の実験においても、めっきの前に、同様のマスキングを行った。

【0020】マスキングしたシート状の負極をメタノール水溶液に5分間浸漬して、めっき処理する表面を洗浄した後、60°Cで1時間乾燥した。次いで、シート状の負極を、塩化第一錫($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)と塩酸との混液に2時間浸漬した後、塩化パラジウム($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)と塩酸との混液に2時間浸漬して、めっきの成長核を析出させた(活性化処理)。次いで、メタノール水溶液に5分間浸漬して洗浄した後、アンモニア水でpHを約10に調整した下記の組成のニッケルめっき浴(浴温:60°C)に90分間浸漬してニッケルめっきした後、マスキングを取り除き、メタノール水溶液にて洗浄し、真空中にて300°Cで1時間加熱処理して、片面に集電体としてのニッケルめっき被膜が形成されたシート状の負極を作製した。

【0021】

0.1モル/リットル
0.1モル/リットル
残部

き被膜が形成されたシート状の負極の部分断面模式図であり、図示の如く、めっき被膜21が、シート状の負極22の表面部に位置する炭素粒子23、23、…、23が形成する炭素層の凹凸形状に密着して形成されてい

た。また、シート状の負極を打ち抜いて一部を取り出し、塩酸に浸漬してニッケルめっき被膜を溶解させ、溶解前後の塊体の重量から、炭素とニッケルとの原子比を算出したところ、70:30であった。

【0023】〔非水電解液の調製〕エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットル溶かして、非水電解液を調製した。

【0024】〔リチウム二次電池の作製〕片面にニッケルめっき被膜を形成した上記のシート状の負極2枚を、ニッケルめっき被膜を形成した面を内側にして重ね合わせ、これと、セパレータと、上記の正極とを、この順に積層し、得られた積層体を渦巻き状に巻回して、円筒形の電池缶内に収納し、上記の非水電解液を注液した後、閉蓋し、封口処理して、外径14mm、高さ50mmの円筒形のリチウム二次電池A1（本発明電池）を作製した。セパレータには、ポリプロピレン製の微多孔性フィルムを使用した。

【0025】〔比較電池B1の作製〕本発明電池A1の負極の作製に使用したのと同じ炭素粉末90重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン10重量部をNMPに溶かした溶液とを混練してスラリーを調製し、このスラリーを集電体としての銅箔の両面に片面当たり0.50g/cm²の密度でドクターブレード法により塗布し、真空中にて150°Cで2時間乾燥して、集電体を内蔵したシート状の負極を作製した。片面にニッケルめっき被膜を形成した、2枚のシート状の負極に代えて、集電体を内蔵した上記のシート状の負極を1枚使用したこと以外は、本発明電池A1と同様の比較電池B1を作製した。

【0026】〔高率放電特性〕室温にて、0.4Cで4.1Vまで充電した後、4Cで2.75Vまで放電して、各電池の放電容量を調べた。結果を表1に示す。

【0027】

【表1】

	放電容量 (mAh)
本発明電池A1	500
比較電池B1	380

【0028】表1に示すように、本発明電池A1の放電容量は、比較電池B1のそれに比べて、遙に大きい。このことから、本発明により高率放電特性の良いリチウム二次電池が提供されることが分かる。

【0029】〔実験2〕炭素材料の格子面(002)面の面間隔 d_{002} と高率放電特性の関係を調べた。

【0030】石油系ピッチを、アルゴン雰囲気中にて、
(浴組成)

硫酸銅5水和物

550°C、590°C、700°C、1100°C、1900°C又は2800°Cで10時間焼成し、粉碎して、格子面(002)面の面間隔 d_{002} が、それぞれ順に、3.85Å、3.70Å、3.50Å、3.45Å、3.40Å及び3.36Åである6種の炭素粉末を作製した。負極の作製において、格子面(002)面の面間隔 d_{002} が3.50Åの炭素粉末に代えて、上記の各炭素粉末を使用したこと以外は本発明電池A1と同様のリチウム二次電池A2～A6（本発明電池）を作製した。次いで、実験1と同じ条件の充放電試験を行い、各電池の高率放電特性を調べた。結果を表2に示す。表2には、本発明電池A1の結果も示してある。

【0031】

【表2】

	d_{002} (Å)	放電容量 (mAh)
本発明電池A2	3.36	470
本発明電池A3	3.40	420
本発明電池A4	3.45	430
本発明電池A1	3.50	500
本発明電池A5	3.70	500
本発明電池A6	3.85	490

【0032】表2より、高率放電特性の良いリチウム二次電池を得るためには、格子面(002)面の面間隔 d_{002} が3.50Å以上の炭素材料を使用することが好ましいことが分かる。

【0033】〔実験3〕めっき被膜を形成する金属材料の種類と高率放電特性の関係を調べた。

【0034】下記の各めっき法により、本発明電池A1に使用したのと同じシート状の負極の片面に、銅めっき被膜、鉄めっき被膜又はコバルトめっき被膜を形成した。各めっき被膜の任意の10箇所における平均厚みは、順に、9.6μm、9.5μm及び8.9μmであった。また、炭素とニッケルとの原子比は、いずれも70:30であった。

【0035】〔銅めっき〕シート状の負極を、マスキングし、活性化処理した後、水酸化ナトリウムを添加してpHを約11に調整した下記の組成のめっき浴(浴温:50°C)に90分間浸漬して、銅めっきを行った。次いで、マスキングを取り外し、メタノール水溶液にて洗浄し、真空中にて300°Cで1時間加熱処理して、片面に集電体としての銅めっき被膜が形成されたシート状の負極を作製した。

【0036】

0.03モル/リットル

酒石酸ナトリウムカリウム4水和物
炭酸ナトリウム1水和物
ホルマリン(37重量%)
水

【0037】(鉄めっき)シート状の負極を、マスキングし、活性化処理した後、水酸化ナトリウムを添加してpHを約10に調整した下記の組成のめっき浴(浴温:75°C)に85分間浸漬して、鉄めっきを行った。次いで、マスキングを取り外し、メタノール水溶液にて洗

(浴組成)

硫酸第一鉄7水和物
酒石酸ナトリウムカリウム4水和物
次亜塩素酸ナトリウム1水和物
水

【0039】(コバルトめっき)シート状の負極を、マスキングし、活性化処理した後、水酸化ナトリウムを添加してpHを約9に調整した下記の組成のめっき浴(浴温:90°C)に85分間浸漬して、コバルトめっきを行った。次いで、マスキングを取り外し、メタノール水

(浴組成)

硫酸コバルト7水和物
クエン酸ナトリウム2水和物
硫酸アンモニウム
次亜塩素酸ナトリウム1水和物
水

【0041】片面にニッケルめっき被膜を形成したシート状の負極に代えて、片面に上記の各めっき被膜を形成したシート状の負極を使用したこと以外は本発明電池A1の作製方法と同様にして、順に、リチウム二次電池A7~A9を作製した。次いで、実験1と同じ条件の充放電試験を行い、各電池の高率放電特性を調べた。結果を表3に示す。表3には、本発明電池A1の結果も示してある。

【0042】

【表3】

	金属材料	放電容量 (mAh)
本発明電池A1	ニッケル	500
本発明電池A7	銅	500
本発明電池A8	鉄	450
本発明電池A9	コバルト	440

【0043】表3より、高率放電特性の良いリチウム二次電池を得るためには、めっき被膜を形成する金属材料として、ニッケル又は銅を使用することが好ましいことが分かる。

【0044】(実験4)めっき被膜の厚みと高率放電特性の関係を調べた。

【0045】本発明電池A1の負極の作製に使用したも

0.3モル/リットル
0.08モル/リットル
25ミリリットル/リットル

残部

浄し、真空中にて300°Cで1時間加熱処理して、片面に集電体としての鉄めっき被膜が形成されたシート状の負極を作製した。

【0038】

0.1モル/リットル
0.2モル/リットル
0.1モル/リットル

残部

溶液にて洗浄し、真空中にて300°Cで1時間加熱処理して、片面に集電体としてのコバルトめっき被膜が形成されたシート状の負極を作製した。

【0040】

0.07モル/リットル
0.2モル/リットル
0.6モル/リットル
0.2モル/リットル

残部

のと同じ炭素粉末90重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン10重量部を含むNMP溶液とを混練してスラリーを調製し、このスラリーを0.02g/cm²、0.07g/cm²、0.17g/cm²、0.33g/cm²、0.85g/cm²、1.21g/cm²又は1.94g/cm²の密度で、銅箔(支持体)の片面にドクターブレード法により塗布し、真空中にて150°Cで2時間乾燥し、圧延した後、銅箔から剥離して、順に、厚み11μm、17μm、21μm、26μm、68μm、97μm及び155μmのシート状の負極を作製した。厚み40μmのシート状の負極に代えて、上記の各シート状の負極を使用したこと以外は本発明電池A1の作製方法と同様にして、順に、リチウム二次電池A10~A16(本発明電池)を作製した。炭素とニッケルとの原子比は、順に、40:60、50:50、55:45、60:40、80:20、85:15及び90:10であった。次いで、実験1と同じ条件の充放電試験を行い、各電池の高率放電特性を調べた。結果を表4に示す。表4には、本発明電池A1の結果も示してある。

【0046】

【表4】

	炭素とニッケルの原子比	放電容量 (mAh)
本発明電池 A10	40 : 60	430
本発明電池 A11	50 : 50	450
本発明電池 A12	55 : 45	455
本発明電池 A13	60 : 40	480
本発明電池 A1	70 : 30	500
本発明電池 A14	80 : 20	490
本発明電池 A15	85 : 15	470
本発明電池 A16	90 : 10	465

【0047】表4より、本発明電池A1及びA13～A16の放電容量が特に大きいことから、負極とニッケルめっき被膜との割合としては、炭素とニッケルとの原子比で、60 : 40～80 : 20が好ましいことが分かる。めっき被膜の金属材料として、銅、鉄、コバルト等の他の金属を使用する場合も、炭素と金属との原子比が上記の範囲内となるようにめっき被膜の厚みを調節することが好ましいことを確認した。

【0048】上記の実施例では、本発明を円筒形のリチウム二次電池に適用する場合を例に挙げて説明したが、

本発明は、電池の形状に特に制限は無く、扁平形等の種々の形状のリチウム二次電池に適用可能である。

【0049】また、上記の実施例では非水電解液を使用した。本発明は、ゲル状高分子電解質又は固体電解質を使用したリチウム二次電池にも適用可能である。

【0050】

【発明の効果】高率放電特性の良い、炭素材料を負極のリチウムイオン吸蔵材とするリチウム二次電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

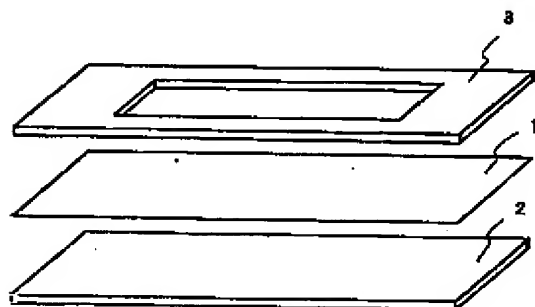
【図1】めっきの前に行うマスキングの様子を示す斜視図である。

【図2】めっき被膜が形成されたシート状の負極の部分断面模式図である。

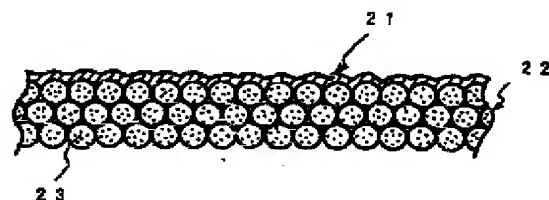
【符号の説明】

- 1 シート状の負極
- 2 フッ素樹脂シート（マスキング材）
- 3 中央部をくり抜いたフッ素樹脂シート（マスキング材）
- 21 めっき被膜
- 22 シート状の負極
- 23 炭素粒子

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 能間 俊之
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
- (72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

- Fターム(参考) 5H003 AA01 BA07 BB02 BB14 BC01
BC05 BC06 BD02 BD03
5H014 AA04 BB11 CC01 EE05 EE07
HH01 HH06
5H017 AA03 AS10 BB16 CC01 EE04
HH01 HH03
5H029 AJ06 AK03 AL06 AM03 AM04
AM05 AM07 BJ02 BJ04 BJ12
BJ14 CJ24 DJ17 EJ01 EJ04
HJ02 HJ04 HJ13